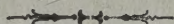


BOLETIN
DEL
INSTITUTO ESPAÑOL
DE OCEANOGRAFIA

NOV 7 1951



*Sobre la determinación del nitrógeno nítrico
en el agua de mar.*

I. La resorcina como reactivo de los nitratos.

POR

RAFAEL LÓPEZ COSTA



MINISTERIO DE MARINA

MADRID

NUMEROS PUBLICADOS

- 8.—Antonio ARÉVALO: "Estudio de la variación en la composición química del jurel, *Trachurus trachurus* (L.)".
- 9.—Fernando LOZANO: "Relación de una campaña de pesca de arrastre en pareja en la costa del Sáhara Español, y noticia sobre los otros tipos de pescas allí practicados."
- 10.—Francisco de P. NAVARRO: "Los Clupeidos y la Anchoa de las costas españolas en el invierno 1947-1948. Observaciones biométricas y biológicas de los Laboratorios Oceanográficos".
- 11.—José M.^a NAVAZ: "Estudio de la Ría de Pasajes en relación con su producción de moluscos comestibles (Con una carta bionómica)".
- 12.—Antonio FERNÁNDEZ DEL RIEGO: "Iniciación al estudio de la variación estacional del valor alimenticio de la sardina (*Sardina pilchardus* Walb.)".
- 13.—M.^a Jesús DEL VAL y M.^a Dolores GARCÍA PINEDA: "Ensayos de algas marinas industriales".
- 14.—Francisco POGGIO y María MARTÍN RETORTILLO: "Espectro de absorción de los aceites de oliva en la zona ultravioleta".
- 15.—Miguel OLIVER: "Contribución al estudio de la biometría y biología de la faneca, *Gadus luscus* (L.)".
- 16.—Juan Antonio SAMALEA: "Exploración del Banco del Xauen, accidente topográfico descubierto frente al Peñón de Vélez de la Gomera".
- 17.—Emma BARDÁN, F. DE P. NAVARRO y O. RODRÍGUEZ: "Nuevos datos sobre la sardina del Mar de Alborán (agosto de 1948 a marzo de 1949)".
- 18.—Campañas del "XAUEN" en 1947 y 1948 en el Mar de Alborán y en el Estrecho de Gibraltar.—Registro de operaciones.
- 19.—Luis BELLÓN y Emma BARDÁN DE BELLÓN: "Algunos datos sobre los *Thunnidae* de Canarias".
- 20.—José AMENGUAL-FERRAGUT: "Ensayo de sistemática biocenótica aplicada al estudio de los yacimientos de moluscos, con un estudio inicial de los yacimientos de la ría de Noya".
- 21.—M.^a Luisa GONZÁLEZ SABARIEGOS: "Introducción al estudio de la transparencia del agua del mar".
- 22.—Buenaventura ANDREU: "Sobre la presencia de dos cercarias en el ovario de almeja (*Tapes aureus* Gmelin) de la bahía de Santander".
- 23.—Campañas del "MALASPINA" en 1947 y 1948 en aguas del Sáhara, desde Cabo Juby a Punta Durnford.—Registro de operaciones.
- 24.—Emilio ANADÓN: "Sobre la sustitución alternativa en el litoral gallego de los llamados peces emigrantes (sardina, espadín, anchoa y jurel)".
- 25.—E. JIMENO, S. MEDINA-CASTELLANOS y J. ARAVIO-TORRE: "Contribución al estudio de las pinturas submarinas para barcos de acero. III. Estudio de la protección activa de los pigmentos".

(Sigue en tercera página de la cubierta.)

SOBRE LA DETERMINACION DEL NITROGENO NITRICO EN EL AGUA DE MAR

I. LA RESORCINA COMO REACTIVO DE LOS NITRATOS

Por RAFAEL LOPEZ COSTA

El problema de la determinación de los nitratos en el agua de mar se presenta lleno de dificultades, y creemos que hasta el momento no ha sido resuelto de una manera satisfactoria. Gómez Ibáñez en 1929 (1) nos hace una historia crítica de los reactivos utilizados, y comienza por enjuiciar a la mayor parte de ellos como comunes a nitritos y nitratos, y aun de ciertas sustancias oxidantes, tales como cloratos, bromatos, etc. También rechaza como reactivos útiles la brucina y la difenilamina, así como el óxido nítrico obtenido mediante el ácido nítrico y el cobre, la reducción a amoníaco, etc., etc., habida cuenta de su inutilidad cuando existen nitritos al lado de nitratos. Describe las dificultades de la separación por la urea y la hidracina. Asimismo no considera practicable la reducción alcalina, y concluye desechando los métodos largos y sujetos a error sistemático para adoptar, como conclusión, el reactivo empleado por Denigés (estricnina reducida).

Sobre el método de la estricnina reducida hay abundante información, y a través de ésta se vislumbran las cuantiosas dificultades que hay que vencer para la preparación conveniente de los reactivos. Rakestraw y Emmel (2), Zucker y Robinson (3) y Wattenberg (1937) (4), con su examen crítico de los métodos para determinar las sales nutritivas en el agua de mar, nos hacen ver dichas dificultades. Karl Stoll también, en 1937 (5), nos dice que la determinación de nitratos en agua de mar con reactivo Harvey (estricnina reducida) no se realiza bien en presencia de Fe^{+++} o Mn^{+++} ; y en 1945, Harvey (6), en su excelente libro sobre química del mar, describe con todo detalle la técnica de la estricnidina, echándose

de ver elocuentemente las delicadas precauciones que hay que tomar para la preparación de la estricnidina y la fácil contaminación del H_2SO_4 puro. Añade además que las casas productoras o los investigadores preparadores entregan la estricnidina con "fortaleza" diferente, llegando a deducir que hay partidas que salen buenas y que muchas veces la elaboración de un producto incontaminado es cuestión de suerte. También Rochford (1947) (7) señala los inconvenientes de la preparación del reactivo Harvey, y aconseja su preparación en atmósfera de CO_2 , y usa procedimientos estadísticos para valorar los reactivos; y Ramachandrau (1948) (8), consciente de la fácil contaminación con óxidos de nitrógeno de los reactivos, propone la preparación de un H_2SO_4 exento de productos nitrosos a base de un largo tratamiento a ebullición con formalina.

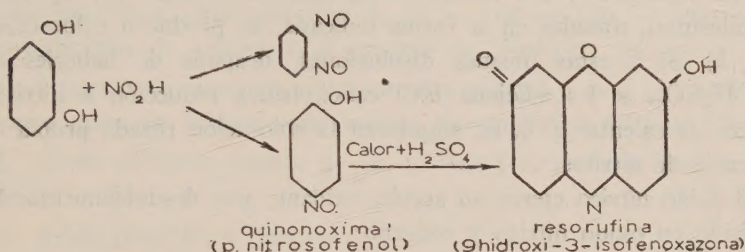
Tal cúmulo de desventajas nos llevó a pensar en la aplicación del método de la resorcina, utilizado recientemente con resultados satisfactorios en la determinación de nitratos del agua potable, para la valoración de nitratos en el agua de mar.

FUNDAMENTO.

En una comunicación, el Dr. D. Juan A. Sánchez (9) describe la técnica de la determinación de los ácidos nitrosos y nítrico en las aguas potables fundada en la producción de la materia colorante *resorufina*, de Welselsky (10), y utilizada por A. Castiglioni (11). Esta, como es sabido, se produce exclusivamente entre el ácido nitroso y los fenoles, especialmente los difenoles, dando una coloración proporcional a la cantidad de ac. nitroso reaccionante. Las condiciones en que se produce la reacción varían según se trate de la resorcina, pirocatequina o hidroquinona; pero se ha elegido la resorcina en razón, como se verá más adelante, de la utilización del medio sulfúrico para realizar el proceso.

El ácido nitroso al actuar sobre la resorcina puede dar derivados mono y disustituídos, los cuales pueden afectar la forma quinonoxima, que tienen aptitud especial para reaccionar nuevamente con aminas y fenoles. La nitrosoresorcina o p-nitrosofenol, que es una quinonoxima, reacciona, efectivamente, con una nueva molécula de resorcina mediante el calor y en presencia de ácido sulfúrico, dando lugar a una condensación con pérdida de dos moléculas de agua y originando una quinoxazona de color rosado, llamada *resorufina* (9 hidroxí - 3 - isofenoxazona), que por alcalinización adquiere una hermosa fluorescencia verde.

Sólo los compuestos en los cuales existe por lo menos un oxidrilo fenólico (resorcina, pirocatequina, etc.) dan esta coloración. Los derivados en los cuales el hidrógeno fenólico está sustituido no la dan (Castiglioni) (11). En este caso se podría esquematizar la reacción así:



Eichler (12) nos dice que el ácido nitroso forma primeramente ácido nitrosilsulfúrico, y que después actúa sobre los fenoles para dar los compuestos coloreados; pero, de todos modos, parece estar ciertamente probada la marcha de la reacción en dos fases en estos colorantes del grupo de las oxazinas; es decir: primero, la fijación del N-nitroso, sustituyendo uno o dos oxidrilos fenólicos, y segundo, la formación de las oxazinas u oxazonas, según el proceso que se siga, de acuerdo con la clase de auxocromo que se desee obtener. A mayor abundamiento, Eichler, en otra publicación (13), ha estudiado y controlado las acciones catalíticas que pudieran estar presentes en la formación de la resazurina y resorufina.

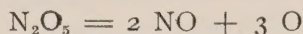
La abundancia de cloruros no afecta para nada la reacción, como se prueba en la parte experimental, pero interfieren, según Bini (14), la reacción coloreada de la hidroquinona, donde, por el contrario, es impracticable con muchos cloruros, y, por tanto, no aplicable al agua de mar.

Por otra parte, la formación de dichas sustancias azoicas constituye una reacción extraordinariamente sensible y característica del ac. nitroso y, por consiguiente, particularmente a propósito para investigarlo en las aguas potables, y con la ventaja de que no es necesario extremar las precauciones de las que nos informan Rider y Mellon (15) como necesarias en las reacciones de diazotación para las investigaciones de nitritos.

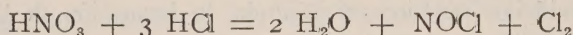
M. H. Heller (16) da normas para la utilización del reactivo y para verificar la reacción de Rodillon; pero encontramos más sencillo y se-

guro las normas indicadas en (9), donde se describe un ingenioso artificio, que no perturba la reacción, para la reducción de nitratos a nitritos, al objeto de utilizar el método para la determinación de los primeros; es decir, la transformación del ion nítrico en Cl (NO). El mismo J. A. Sánchez (9) nos dice que la reacción es específica por estar basada en las siguientes razones: a) Las soluciones de nitratos diluídas (por ejemplo, al diezmilésimo), tratadas en la forma indicada, no producen coloración rosada. b) Si a estas mismas disoluciones, después de haberles agregado H_2SO_4 , se les adiciona HCl conc., habrá reducción a nitritos, y después de calentar al b. m. adquieren la coloración rosada propia de la existencia de nitritos.

El ácido nítrico ejerce su acción oxidante por desdoblamiento de su anhídrido en óxido nítrico y oxígeno:



El HCl es oxidado por el oxígeno libre procedente de su anhídrido y se desprende Cl . Una parte del Cl se combina con el óxido nítrico y se oxida a cloruro de nitrosilo: $\text{NO} + \text{Cl} = \text{NOCl}$, ocurriendo en realidad una reducción de nítrico a nitroso, cuyo esquema en conjunto es así:



Con este N-nitroso la resorcina, en medio sulfúrico, ya da la condensación molecular rosada denominada "resorufina".

c) Porque la intensidad de la coloración es proporcional a la cantidad de ion nítrico.

PARTE EXPERIMENTAL.

Primeramente se trató de probar la técnica usada para las aguas potables con los reactivos y cuantías señalados en (9), ya que teóricamente ningún ion o componente dominante en el agua de mar podía perturbar la reacción, pero, en los primeros ensayos, surgieron irregularidades que se fueron venciendo sucesivamente.

Los reactivos utilizados son los siguientes:

1) Solución madre a) que contiene 0,1 gramos de N-nítrico por mil (0,7216 grs. de KNO_3 y agua destilada hasta 1.000 cc.). Sol. standard

b) de 1 miligramo de N-nítrico por mil preparada tomando 5 cc. de la sol. madre a) y diluyendo con agua destilada o agua de mar exenta de nitratos a 500 cc.

A partir de esta sol. b) tomando: 2,5 — 5 — 7,5 — 10 — 15 y 20 cc. y completando con agua dest. (o agua de mar exenta de nitratos) a 50 cc. tendremos soluciones tipo de 50 — 100 — 150 — 200 — 300 y 400 milésimas de miligramo o gammas de N-nítrico por mil.

2) Solución de resorcina químicamente pura al 1 por 100 acidulada con cinco gotas de H_2SO_4 conc. exento de productos nitrosos (F. T.).

3) Acido sulfúrico exento de ac. nitroso (comprobado con la difenilamina).

4) Acido clorhídrico purísimo.

Además hay que disponer de una serie de tubos con tapón esmerilado (del formato de los usados para la determinación de amoníaco por el Nessler) y de un recipiente metálico de paredes altas para utilizarlo como baño calentable.

En la técnica utilizada para la determinación de nitratos y nitritos en las aguas potables se opera con un volumen total de unos 5 cc., partiendo para preparar los tipos de cantidades crecientes (1; 1,5; 2; 2,5; 3) de una sol. tipo de anhídrido nítrico al diezmilésimo, completándose en todos los tubos con agua destilada hasta 3 cc. Se añade a continuación 1 cc. de la solución de resorcina al 1 por 100. Se agita y, seguidamente, se agregan unas 20 gotas de H_2SO_4 conc. y 10 gotas de HCl puro. Finalmente se introducen en el b. m. hirviendo treinta minutos y se hace la lectura. En la técnica se nos dice que la intensidad de la coloración rosada será exactamente proporcional a la concentración del ion nitrato. Aparte en otro tubo se toman 1 cc. de agua a examinar y 2 cc. de agua dest. para completar a 3 cc., y se sigue el mismo tratamiento indicado.

Habiendo comprobado su eficiencia en las determinaciones sobre aguas potables, y habida cuenta de que en agua de mar hay mayores diluciones para los nitratos, comenzamos nuestras experiencias disponiendo varios tubos con sol. tipo de nitrato en las cuantías de 3 cc. de las soluciones de: 1 miligramo de N-nítrico por mil (sol. b); 500 γ ; 300 γ ; 200 γ ; y, el último tubo, con 3 cc. de agua destilada. Seguidamente se añadió 1 cc. de sol. de resorcina y se agitaron todos los tubos y a continuación se agregó 0,70 cc. de H_2SO_4 y 0,35 de HCl . Nueva agitación y al b. m. hirviendo treinta minutos.

Como resultado obtenemos una gradación de colores de mayor a menor perfectamente visibles.

Con el fin de poder trabajar con el colorímetro Duboscq y disponer de suficiente cantidad de líquido para llenar sus cubetas, decidimos repetir estas determinaciones con volúmenes mayores, y así partimos de 12 cc. de las sol. tipo indicadas, empleando los reactivos en cantidades cuádruples, a la vez que paralelamente seguíamos el mismo proceso con las mismas soluciones tipo, pero en cantidades de 3 cc. como control. Los resultados en esta ocasión fueron discordantes, y pudimos constatar que los tubos que contenían volúmenes totales pequeños (unos 5 cc.) estaban bastante más coloreados que sus iguales en concentración, pero con el cuádruple de líquido, los que presentaban una coloración apenas perceptible. Se pensó en que los tubos que descansaban en el fondo del b. m. y tenían poco volumen de líquido presentaban una mayor superficie de calentamiento al estar en contacto con el fondo caliente del baño, y en una experiencia posterior se comprobó esta influencia de la temperatura, repitiendo la determinación colocando todos los tubos alejados del fondo, obteniéndose entonces una igualación de tintas en todas las concentraciones.

A la vista de estos resultados, que nos inducían a pensar en la posible obtención de coloraciones más intensas aumentando un poco la temperatura, y después de probar y desechar la elevación rápida de temperatura (ebullición a fuego directo), se preparó un baño con un 50 por 100 de Cl_2Ca en agua, con lo que se consiguió una temperatura de ebullición del baño de unos 112°C .

Los resultados comparativos de los mismos procesos, pero con baños diferentes, y los colores obtenidos con las tres series de standards empleados, se exponen en el cuadro I, expresados en unidades de color arbitrarias. En éste se muestra de una manera concluyente el fuerte avivamiento de la coloración con la elevación de unos 10°C . de la temperatura del baño.

La solución testigo contra la que se han comparado los colores obtenidos (en el colorímetro Duboscq) se preparó diluyendo convenientemente, hasta situarla con un color ligeramente más intenso que el máximo de la serie empleada, una solución madre arbitraria de HCl en agua destilada con unas gotas de rojo de metilo, preparada en el momento. A esta solución se le dió el valor de 100 unidades de color, y en cuanto a tratamiento, a las soluciones standard con volumen de 12 c. c. en cada tubo se les adicionó los reactivos en las proporciones ya indicadas.

CUADRO I.

Resultados en unidades de color arbitrarias (valores medios).

Standards: (Por triplicado) N-nítrico por mil.	Subida rápida de temperatura (ebullición a fuego directo).	Treinta minutos al b. m. hirviendo (a unos 100°).	Treinta minutos en baño hirviendo con sol. de Cl_2Ca al 50 por 100 (a unos 112° C.).
1 mgr.	No hay color.	20	98
300 γ	No hay color.	5?	28
100 γ	No hay color.	No hay color.	10
Agua destilada. ...	No hay color.	No hay color.	No hay color.

También creímos conveniente, a fin de que las condiciones térmicas en que se produce la reacción se desarrollen con la máxima lentitud, experimentar con dos series de standards de N-nítrico tratadas en la forma acostumbrada y calentadas en el baño de Cl_2Ca al 50 por 100, pero con la variante de que una de las series fué introducida en el baño hirviendo y mantenida allí treinta minutos, y la otra se introdujo en el baño frío, al que después se elevó la temperatura hasta ebullición (112° C.), y después se mantuvo treinta minutos en el baño hirviendo.

Incluimos a continuación el cuadro II con los datos obtenidos, que confirman la conveniencia de comenzar el calentamiento con lentitud.

CUADRO II.

Resultados en unidades de color arbitrarias.

Standards: Dos series.	Serie introducida en frío y con treinta minutos de calefacción a 112° C.	Serie introducida en baño hirviendo y mantenida treinta minutos a 112° C.
Sol. 500 γ	107	90
300 γ	70	66
200 γ	45	35
Agua destilada. ...	No hay coloración.	No hay coloración.

Hemos observado que el color se aviva visiblemente a las veinticuatro horas, sin que se pueda atribuir a contaminación (tubo testigo continúa incoloro), lo que estimamos como una condición más de la bondad del método; pero, en buena lógica, es conveniente, cuando se deseen hacer lecturas a las veinticuatro o cuarenta y ocho horas, conservar los tubos bien cerrados. A las setenta y dos horas del tratamiento térmico también se comprobó que se mantienen los colores sin contaminación del testigo.

Con esta base, y con el fin de examinar la influencia de los componentes dominantes del agua de mar, especialmente de los cloruros, preparamos dos nuevas series: una de standards de N-nítrico en agua destilada y standards en agua de mar artificial (fórmula Brujewiez), tomada de Sverdrup (17), preparada con productos de la máxima pureza, y haciendo triplicadas las pruebas de cada tipo o standard. Todos los tipos fueron tratados en igualdad de condiciones y adoptando las mejoras demostradas anteriormente, obteniéndose los resultados que se consignan en el cuadro III, donde se ve perfectamente la concordancia en todos los tubos, aunque con ligero aumento de color en la serie del A. M. artificial, en razón del N-nitroso que se acumula como impurezas de todos los productos empleados en su elaboración y que se demuestra por los tubos de las pruebas en blanco, que se presentan ligeramente coloreados en rosa.

CUADRO III.

Resultados en unidades de color arbitrarias.

Standards:	500 γ	400 γ	300 γ	200 γ	100 γ	Pruebas en blanco.
Serie con agua de mar artificial.	510	412	311	219	118	Ligeramente coloreadas en rosa.
	505	416	316	215	115	
	512	414	318	210	110	
Serie con agua destilada.	498	395	295	198	95	Sin colorearse.
	495	399	298	195	105	
	501	396	296	200	101	

NOTA.—En estas determinaciones a una solución de 500 γ de N-nítrico por mil se le dió el valor de 500 unidades de color.

En el examen que se hizo con una serie de soluciones patrón de concentraciones bajas (300 γ — 200 γ — 100 γ — 50 γ — 40 γ — 30 γ — 20 γ — 10 γ — Prueba blanco: duplicada), con lecturas a las cuarenta y ocho horas del tratamiento térmico, para determinar la sensibilidad de la reacción por comparación al colorímetro Duboscq, se observó que la mínima concentración a que se coloreaba, en un tinte muy débilmente rosado, era la de 30 gammas. De estos extremos hemos deducido el siguiente dato:

Límite de apreciación = 0,030 γ de N-nítrico en 1 Ml.

Siguiendo la misma técnica, se trató de hacer determinaciones con agua de mar, y a estos efectos se señaló en la ría de Vigo la Estación XV (enfiliación S.-N.: Ermita Ntra. Sra. del Alba con castillo de Castro; enfiliación W.-E.: Pta. Borna con Pta. Bestia), de donde se han recogido muestras y obtenido los datos que se indican en el cuadro IV. En estas valoraciones se operó por duplicado con cada muestra, pero adicionando a una de ellas un 50 por 100 de la solución standard de 300 γ como modalidad comprobatoria. Se empleó, como hasta aquí, el colorímetro Duboscq con luz solar difusa.

CUADRO IV.

Resultados en agua de mar (Ría de Vigo).

Est.	Op.	MUESTRAS	Resultado en gammas	Deducción de un 50 % (150 γ)	Resultado definitivo	ERRORES	
						E. A.	E. R.
XV	344	Agua de mar superficial.	210		210	207	5
		A. M. 0 m. + 50 % de sol. tipo 300 γ	355	205	205		
	343	Agua de mar 5 m.	185		185	182	5
		A. M. 5 m. + 50 % de sol. tipo 300 γ	330	180	180		
»	342	Agua de mar 15 m.	110		110	106	8
		A. M. 15 m. + 50 % de sol. tipo 300 γ	252	102	102		

NOTA.—Muestras recogidas el 16 de diciembre de 1950.

Si el agua de mar tuviera nitritos en cantidad determinable colorimétricamente, valorar éstos haciendo la reacción de la resorcina, y cuando se haga la determinación de los nitratos, corresponde a éstos la cuantía del aumento de coloración.

Se ha demostrado en dos series de agua de mar (una de ellas de agua de mar filtrada), que se les sometió a igual proceso reaccional, que la filtración no ejerce, en cuanto a intensidad de color o a perturbación por turbidez, la menor influencia.

Con vistas al trabajo a bordo, se hicieron pruebas con campanas Henner, donde hemos apreciado para este caso una excelente modalidad comparativa, pero sujeta, como es sabido, a los errores subjetivos personales. Como había que disponer de mayor volumen de líquido se recurrió al artificio de diluir en matraz aforado la solución tipo más concentrada (en el caso que citamos, la de 300 γ) hasta un volumen de 105 cc. y, sucesivamente, diluímos al mismo volumen los demás tubos a medida que se fueron valorando. A fin de simplificar los cálculos, hemos colocado siempre en una de las campanas 100 cc. del problema, y en la otra colocamos la solución tipo (que ya elegimos la más concentrada), de la que retiramos lo suficiente hasta igualación de color. La comparación se hizo mejor separando las campanas de sus bases y suspendiéndolas, en el momento de hacer la lectura, sobre un amplio papel blanco.

Se operó con una serie de tipos en agua destilada a las cuarenta y ocho horas del tratamiento térmico, comparando contra la solución de 300 γ , y haciendo los cálculos a base de la conocida fórmula:

$$c' = \frac{A \cdot c}{A'}$$

CUADRO V.

A	A'	Concentración real en gammas.	Concentración obtenida.
70	100	200	210
69	100	»	207
70	100	»	210
52	100	150	156
51	100	»	153
53	100	»	159
37	100	100	111
36	100	»	108
38	100	»	114
20	100	50	60
21	100	»	63
21	100	»	63

También se hizo una determinación por triplicado de nitratos de una muestra de agua de mar de 0 m. de la St. XV, de fecha 16 de diciembre de 1950, comprobándose la cifra dada anteriormente (202 γ : cifra media), llegando a la conclusión, lo que supone una gran ventaja, que es perfectamente comparable contra solución tipo de N-nítrico en agua destilada, dada la enorme dilución a que se someten tipos y problemas para hacer las colorimetrías en campanas Henner.

TÉCNICA ADOPTADA.

La reacción en condiciones y proporciones óptimas se produce así:

En una serie de tubos tipo Nessler, con tapón esmerilado, se dispone lo siguiente en cada tubo: Sol. standard, blanco o problema = 12 cc.; sol. de resorcina al 1 por 100, con cinco gotas de H_2SO_4 , exento de productos nitrosos = 4 cc.; Agitación; H_2SO_4 conc. y purísimo = 2,80 cc.; HCl conc. = 1,40; Agitación.

Todos los tubos se colocan verticalmente en el baño frío (sol. acuosa de Cl_2Ca al 50 por 100); calentar, y cuando se llegue a ebullición (a unos 112° C.), anotar la hora y mantenerlos en el baño treinta minutos.

Dejar avivar las coloraciones veinticuatro o mejor cuarenta y ocho horas con los tubos tapados. Hacer las lecturas con el colorímetro Du-

bosq, o también con las campanas Henner; pero, en este caso, diluyendo previamente, momentos antes de hacer las lecturas, con agua destilada cada tipo o problema hasta un volumen de 105 cc.

La preparación de las soluciones standard se describe al comienzo de la parte experimental.

CONCLUSIONES

1.º El método estudiado puede ser utilizable como orientador en la determinación de nitratos en agua de mar.

2.º Se pueden hacer las lecturas por los métodos colorimétricos ordinarios (colorímetros tipo Duboscq y campanas Henner) contra tipos tratados simultáneamente en iguales condiciones que el problema. Es imprescindible que el color, tipos y problemas hayan evolucionado a lo largo del mismo tiempo al hacer las lecturas.

3.º Deben hacerse las lecturas a las veinticuatro o mejor a las cuarenta y ocho horas de efectuado el tratamiento térmico, a fin de dejar avivar todo lo posible los colores.

4.º No estorban la reacción de una manera apreciable los componentes dominantes, ni los que están en mínimas proporciones en el agua de mar. Tampoco ejerce influencia la utilización indistinta del agua de mar filtrada o sin filtrar.

5.º Por los procedimientos indicados el método tiene cómoda aplicación a bordo, habida cuenta de las amplias oscilaciones de las cantidades de nitratos en el agua de mar, dentro del alcance de concentraciones mínimas de 30 γ de N-nítrico por 1.000 a cualquier concentración superior. Las concentraciones inferiores a 30 γ deben indicarse como $< 30 \gamma$.

6.º El método no tiene la ultrasensibilidad de los que utilizan la estricnidina y la difenil-bencidina, lo que evita la detección del N-nitroso que se pudiera adquirir por contaminación de reactivos y problema.

7.º Como estimamos posible la determinación de las concentraciones menores de 30 gammas con métodos colorimétricos especiales, tales como el fotocolorímetro o con campanas Henner, pero operando con unos 70 cc. de agua de mar sin diluir, quedan en estudio estas técnicas, y en una segunda nota comunicaremos los resultados.

*Laboratorio Oceanográfico.
Vigo, enero de 1951.*

B I B L I O G R A F I A

1. GÓMEZ IBÁÑEZ: *Notas y Resúmenes*. Inst. Esp. Ocean., serie II, número 36; 1929.
2. RAKESTRAW, N. W., and V. M. EMMEL, 1937: "The determination of dissolved nitrogen in water".—*Ind. Eng. Chem., Anal. ed.*, V, 9, páginas 344-46; 1937.
3. ZUCKER B. M. G. and R. J. ROBINSON: "The photometric determination of nitrate in sea water with a strychnidine reagentt".—Vol. V, núm 3, 214-232. Sears Fundation of Marine Research. *Journal of Marine Research*, vol. I (V, 1937, 44).
4. WATTENBERG, H., 1937: "Critical review of the methods used for determining nutrient salts and related constituents in salt water".—*Conseil Perm. Internat. P: l'Explor. de la Mer. Rapp. et Proc. Verb.*, volumen 103, pt. 1, págs. 1-26; 1937.
5. KARL STOLL.—*Z. Anal. Chem.*, 109, 5-15; 1937.
6. HARVEY: "Recent advances in the chemistry and biology of sea water"; 1945.
7. D. ROCHFORD.—*Council Sci. Ind. Research*. Gronulla, N. S. Walles.—Bull. núm. 1.120, 32 pgs. 1947.
8. B. V. RAMACHAUDRAU.—*Nature*, 162, 450. 1948.
9. DR. J. A. SÁNCHEZ.—*Mon. de Farm.*, núm. 1.481, 20 feb. 1950, pág. 61.
10. *Lieben Ann.*, 162, pág. 273. 1872.
11. A. CASTIGLIONI.—*Gaz. Chim. Ital.*, 1932, 62, núm. 11, págs. 1.063-1.067; noviembre.
12. HERMANN EICHLER.—*Z. Anal. Chem.*, 96, 17-21; 1934.
13. H. EICHLER.—*Monatsh.*, 70, 73-8; 1937.
14. M. G. BINI.—*Atti R. Accad. Lincei*, 1930, 11, núm. 1, pgs. 593-596.
15. B. F. RIDER y M. G. MELLON.—*Ind. Eng. Chem. Anal. ed.*, 18, 1946, 96.
16. M. H. HELLER.—*Chem. Ztg.*, 1923, pg. 701.
17. H. V. SVERDRUP.—*The Oceans*.—New York, 1942.

- 26.—M. OLIVER: "Estudios sobre el Espadín (*Clupea sprattus* L.) de la costa noroeste de España".
- 27.—Josefa SANZ-ECHEVERRÍA: "Notas sobre otolitos de peces procedentes de las costas del Sáhara. Segunda parte".
- 28.—Guillermo COLOM: "Exploración oceanográfica del Africa Occidental. Estudio de los Foraminíferos de muestras de fondo recogidas entre los Cabos Juby y Bojador".
- 29.—Joaquín GÓMEZ DE LLARENA: "Exploración oceanográfica del Africa Occidental. Observaciones sobre los sedimentos recogidos entre los Cabos Juby y Bojador".
- 30.—Luis BELLÓN: "Pesca y utilización del Boquerón y de la Sardina en las costas de Málaga".
- 31.—José M.^a NAVAZ: "Contribución al estudio de los Escómbridos de la costa vasca (atún, bonito y melva)".
- 32.—José M.^a NAVAZ y Francisco de P. NAVARRO: "Nuevos datos sobre la sardina y la anchoa de la costa vasca".
- 33.—R. FERNÁNDEZ y F. de P. NAVARRO: "Observaciones sobre la sardina de Santander (octubre de 1948 a octubre de 1949)".
- 34.—Emma BARDÁN y F. de P. NAVARRO: "Nuevos datos sobre la sardina de Málaga".
- 35.—Miguel MASSUTÍ, Teresa VALLS y F. de P. NAVARRO: "Nuevas observaciones sobre la sardina y la alacha de Baleares".
- 36.—Fernando LOZANO: "Notas sobre el Bonito del Norte o Albacora [*Germolus (Gml.)*] de Galicia".
- 37.—Miguel MASSUTÍ y Francisco de P. NAVARRO: "Tintínidos y Copépodos planctónicos del Mar de Alborán (Campaña del *Xauen* en agosto y septiembre de 1948)". (Con una breve necrología del Dr. Massutí.)
- 38.—Campaña del "MALASPINA" en enero de 1950 en aguas del Sáhara, desde Punta Durnford a Cabo Barbas, Registro de operaciones.
- 39.—M.^a Dolores GARCÍA PINEDA: "Efectos del lavado previo en la extracción de componentes útiles de las algas pardas".
- 40.—M.^a Jesús DEL VAL y Dominica MONTEQUI: "Sobre el aislamiento de los componentes glucídicos de las algas pardas".
- 41.—Buenaventura ANDREU: "Consideraciones sobre el comportamiento del ovario de sardina (*Sardina pilchardus* Walb.) en relación con el proceso de maduración y de freza".
- 42.—Miguel OLIVER: "La sardina de la costa noroeste española en 1948 y 1949 (Estudio biométrico y biológico)".

NOTA.—Pedidos y correspondencia al señor Secretario del Instituto Español de Oceanografía, Alcalá, 27. Madrid.

